

26.06.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 7 月 4 日

REC'D 15 AUG 2003

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 1 9 5 5 8 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 1 9 5 5 8 2]

WIPO PCT

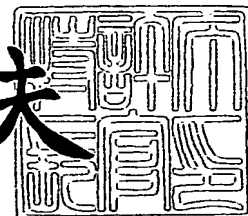
出 願 人
Applicant(s): クラリアント ジャパン 株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 7 月 3 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 K02033
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03F 7/11

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3810 クラリアント ジャ
パン 株式会社内

【氏名】 秋山 靖

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3810 クラリアント ジャ
パン 株式会社内

【氏名】 高野 祐輔

【特許出願人】

【識別番号】 397040605

【氏名又は名称】 クラリアント ジャパン 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108350

【弁理士】

【氏名又は名称】 鐘尾 宏紀

【選任した代理人】

【識別番号】 100091948

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 武男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9715406

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止コーティング用組成物およびパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素系重合体、酸、アミン、およびこれらを溶解することのできる水性溶媒を含有し、pH7以下の組成物であることを特徴とする反射防止コーティング用組成物。

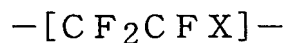
【請求項2】 フッ素系重合体が、下記一般式（I）で表される重合単位を含むフッ素系重合体または下記一般式（I）で表される重合単位と下記一般式（II）で表される重合単位とを含むフッ素系重合体であることを特徴とする請求項1記載の反射防止コーティング用組成物。

一般式（I）：



（式中、 R_f はエーテル性酸素原子を含んでもよい直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基を表す。）

一般式（II）：



（式中、Xはフッ素原子または塩素原子を表す。）

【請求項3】 前記酸が、硫酸、塩酸、硝酸、りん酸、ふっ化水素酸、臭化水素酸、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルカルボン酸、アルキルベンゼンカルボン酸および前記アルキル基の水素原子のすべて或いは一部がフッ素原子で置き換えられたものからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の反射防止コーティング用組成物。

【請求項4】 前記アミンが NH_3 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 、アルカノールアミン、アルキルアミンおよび芳香族アミンからなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の反射防止コーティング用組成物。

【請求項5】 前記水性溶媒が水であることを特徴とする請求項1記載の反射防止コーティング用組成物。

【請求項6】 フォトレジスト膜上に請求項1～5のいずれかに記載の反射防止コーティング用組成物を塗布し、必要に応じて加熱する工程を含むことを特徴と

するパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射防止コーティング用組成物およびこの反射防止コーティング用組成物を用いてのパターン形成方法に関する。詳しくは、フォトレジストを用いるフォトリソグラフィ技術によりパターン形成を行う際に、フォトレジスト膜内において基板からの反射光と干渉することによりもたらされるパターン寸法精度の低下（パターン寸法幅の変動）を防止するための干渉防止膜として機能するとともに、T-トップ、ラウンドトップなどの劣化のないレジストパターンを形成するために用いられる反射防止膜を形成することができる反射防止コーティング用組成物およびこの反射防止コーティング用組成物を用いてのパターン形成方法に関する。

【0002】

【背景技術】

半導体素子の製造においては、シリコンウエハーなどの基板上にフォトレジスト膜を形成し、これに活性光線を選択的に照射した後、現像処理を行い、基板上にレジストパターンを形成するリソグラフィ技術が応用されている。

【0003】

近年、LSIにおいてより高い集積度を得るために、リソグラフィプロセスにおける加工線幅の微細化が急速に進められている。この加工線幅の微細化を進めるに際し、フォトレジスト、反射防止膜、露光方法、露光装置、現像剤、現像方法、現像装置等をはじめとして、リソグラフィのあらゆる工程、使用材料について様々な提案がなされている。例えば、反射防止膜についてみると、これまで種々のものが提案され、特開昭60-38821号公報、特開昭62-62520号公報、特開昭62-62521号公報、特開平5-74700号公報、特開平5-188598号公報、特開平6-118630号公報、特開平6-148896号公報、特開平8-305032号公報、特開平9-50129号公報、特開平9-90615号公報、特開平11-124531号公報などには、レ

レジスト層上に低屈折率の表面反射防止層を設け、これによりレジスト表面における反射を防止し、反射光によるレジストパターン形成への悪影響を防止することが記載されている。レジスト層上に反射防止膜を設けると、レジスト膜厚対感度曲線の振幅の幅が小さくなり、レジスト層の膜厚がばらついた場合でも、感度ばらつきが小さくなり、ひいては寸法ばらつきが小さくなるという利点がある。また、表面反射防止膜を用いると入射光と反射光或いは反射光同士の干渉によるスタンディングウェーブを低減できる利点を有する。

【0004】

露光方法については、高微細化に有効な短波長光源を用いるプロセス、すなわちKrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）等の遠紫外線やさらにはX線、電子線を露光光源として用いる方法が提案され、一部実用化されつつある。このような短波長の光源を用いるリソグラフィープロセスにおいては、特開平2-209977号公報、特開平2-19847号公報、特開平3-206458号公報、特開平4-211258号公報、特開平5-249682号公報などで開示されているように、短波長のエネルギー線に対し高感度な化学増幅型レジストが提案されている。

【0005】

ところで、一般に優れた反射防止性を得るためには、次の式1および式2の条件を満たすことが必要であるとされている。

【0006】

[式1]

$$n_{\text{tarc}} = \sqrt{n_{\text{resist}}} \quad \dots\dots (1)$$

(式中、 n_{tarc} は反射防止膜の屈折率、 n_{resist} はレジストの屈折率を示す。)

【0007】

[式2]

$$d_{\text{tarc}} = x \cdot \lambda / 4 n_{\text{tarc}} \quad \dots\dots (2)$$

(式中、 d_{tarc} は反射防止膜の膜厚、 λ はエネルギー線の波長、 x は奇数の整数を示す。)

【0008】

これらの式から明かなように、反射防止性能は、目的とする光源の波長における反射防止膜の屈折率および膜厚およびレジストの屈折率により決定されることになるが、反射防止膜の屈折率は上記条件を満たすべくレジストの屈折率に比較し低屈折率であることが必要である。

【0009】

一方、フッ素原子を含有する化合物は、フッ素原子の大きな分子容と小さな原子屈折を有するという特徴により低屈折率を示し、その屈折率の値は、化合物中のフッ素含有量にほぼ正比例することが知られている。このため、フッ素含有化合物は、反射防止性能を発揮させるうえで好ましい化合物である。これら低屈折率を有するフッ素含有化合物としてフッ素系重合体をレジスト層の反射防止膜材料として用いることも知られているが、低屈折率であることのほかに、反射防止膜材料にはさらに塗布性、被膜形成性、水性溶媒による現像性など種々の特性が要求される。例えば上記特開平9-50129号公報や、特開平11-124531号公報には、レジスト層上にアルカリ水溶液に可溶性で、低屈折率であるフッ素系重合体を含む表面反射防止膜を設け、これによりレジスト表面からの反射光によるレジストパターン形成への悪影響を防止し、またアルカリ現像液で現像する際、反射防止膜をレジスト膜とともに除去することが記載されている。一方、上記フッ素系重合体が欠如すると皮膜の屈折率が増大することになり、定在波効果、多重反射効果を十分に抑制することができず、結果としてレジストの寸法精度は低下する。

【0010】

しかしながら、例えば化学増幅型フォトリソ膜上に反射防止コーティング用組成物の塗布を行った場合、この組成物と化学増幅型フォトリソ膜との相性によっては、エッチングプロセスにおいて支障をきたすラウンドトップ形状やT-トップ形状のレジストパターンが形成される恐れがある。例えば、上記特開平11-124531号公報には、フォトリソ膜上に塗布される反射防止コーティング用組成物として、フッ素系重合体を含有し、反射防止膜として適切な低屈折率を有するコーティング組成物が開示されている。しかしながら、露光光源

として短波長光源、例えばKrFエキシマレーザー（248nm）を用い、フォトレジストとして化学増幅型フォトレジストを用いるプロセスにおいて、現像後の化学増幅型フォトレジストのパターン形状に関して、ポジ型フォトレジストの場合にはレジストパターンの形状がT字型形状（Tトップ）になる傾向がある。

【0011】

さらに近年では従来反射防止膜組成物に使用されてきたPFAS（Perfluoroalkyl sulfonates）について、人体への蓄積性の観点等から安全性に関し問題視されている。例えば米国EPA（Environmental Protection Agency）のSNUR（Significant New Use Rule, 2002年3月11日付等）などでは輸入、製造時には制限を設けようとする動きもある。そのような環境下においてPFASを使用しない、すなわちPFASフリーの反射防止膜組成物が強く望まれているのが現状である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のような状況に鑑み、フォトレジスト膜内において基板からの反射光と干渉することによりもたらされるパターン寸法精度の低下（パターン寸法幅の変動）を防止するための干渉防止膜として機能するとともに、化学増幅型レジストと反射防止膜とのインターミックスなどにより引き起こされる、エッチング工程に不都合なTトップ、ラウンドトップなどのパターン形状の劣化を起こさないレジストパターンの形成方法およびこの方法に用いられるPFASフリーである反射防止コーティング用組成物を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、基板上に形成された例えば化学増幅型フォトレジスト膜上に、フッ素系重合体を含有する反射防止コーティング用組成物を塗布して表面を親水化した後、露光、現像してレジストパターンを得る際に、前記反射防止コーティング用組成物の酸性度をpH7以下にすることに

より、上記目的を達成することができることを見出し、本発明に至ったものである。

【0014】

すなわち本発明は、フッ素系重合体、酸、アミン、およびこれらを溶解することのできる水性溶媒を含有する pH 7 以下の組成物であることを特徴とする反射防止コーティング用組成物に関する。

【0015】

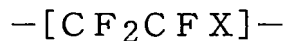
また、本発明は、上記フッ素系重合体が、下記一般式 (I) で表される重合単位を含むフッ素系重合体または下記一般式 (I) で表される重合単位と下記一般式 (II) で表される重合単位とを含むフッ素系重合体であることを特徴とする上記反射防止コーティング用組成物に関する。

一般式 (I) :



(式中、 R_f はエーテル性酸素原子を含んでもよい直鎖状または分岐状のパーフルオロアルキル基を表す。)

一般式 (II) :



(式中、X はフッ素原子または塩素原子を表す。)

【0016】

さらに、本発明は、前記酸が、硫酸、塩酸、硝酸、りん酸、ふッ化水素酸、臭化水素酸、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルカルボン酸、アルキルベンゼンカルボン酸および前記アルキル基の水素原子のすべて或いは一部がフッ素原子で置き換えられたものからなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする上記いずれかの反射防止コーティング用組成物に関する。

【0017】

また、本発明は、前記アミンが NH_3 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ 、アルカノールアミン、アルキルアミンおよび芳香族アミンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする上記いずれかの反射防止コーティング用組成物に関する。

【0018】

また、本発明は、前記水性溶媒が水であることを特徴とする上記いずれかの反射防止コーティング用組成物に関する。

【0019】

また、本発明は、フォトレジスト膜上に上記いずれかの反射防止コーティング用組成物を塗布し、必要に応じて加熱する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法に関する。

【0020】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明における反射防止コーティング用組成物においては、フッ素系重合体、酸、アミン、およびこれらを溶解することのできる水性溶媒が含まれる。また、該反射防止コーティング用組成物の酸性状態は、 pH 7 以下であることが必要とされる。特にフォトレジストがポジ型の化学増幅型フォトレジストである場合には、反射防止コーティング用組成物の pH 範囲は、好ましくは 1.0 ~ 6.0、より好ましくは 1.0 ~ 4.0、更に好ましくは pH 1.6 ~ 2.6 である。

【0021】

(フッ素系重合体)

本発明の反射防止コーティング用組成物の構成成分として用いられるフッ素系重合体としては、水性媒体に可溶性であるフッ素系樹脂であればいずれのものであってもよいが、重合体を構成する繰り返し単位の何れかにカルボン酸基を有するフッ素系重合体が好ましいものである。このような水性媒体に可溶性のフッ素系重合体としては、例えば上記一般式 (I) で表される重合単位を含むフッ素系重合体、あるいは上記一般式 (I) と上記一般式 (II) で表される重合単位とを含むフッ素系重合体が好ましいものとして挙げられる。また、フッ素系重合体の分子量としては、ポリスチレン換算で数平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ であるものが好ましい。これらフッ素系重合体は、溶媒への溶解性、組成物の塗布性、形成される膜厚などを考慮して、反射コーティング用組成物中、好ましくは 0.1 重量% ~ 25 重量%、より好ましくは 1 ~ 10 重量%、更に好ましくは 2 ~

4重量%とされる。

【0022】

(酸)

本発明の反射防止コーティング用組成物に用いられる酸は、有機酸あるいは無機酸のいずれでもよい。有機酸としては、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルカルボン酸、アルキルベンゼンカルボン酸、または前記アルキル基の水素原子のすべて或いは一部がフッ素原子で置き換えられたものが好ましいものとして挙げられる。そして前記アルキル基としては、炭素数が $C_1 \sim C_{20}$ のものが好ましい。これらの有機酸は反射防止コーティング用組成物中、通常0.1重量%～2.0重量%、好ましくは0.5重量%～1.0重量%の添加量で用いられる。

【0023】

また、無機酸としては、硫酸、塩酸、硝酸、りん酸、フッ化水素酸、臭化水素酸などが好ましいものとして挙げられる。これらの無機酸は反射防止コーティング用組成物をpH7以下とするために添加されるものであり、後述のアミンの量との関係で使用量は決定されるが、反射防止コーティング用組成物に対し通常0.01重量%～0.2重量%の量で用いられる。これら有機酸および無機酸は単独で用いられても、2種以上が併用されてもよい。

【0024】

(アミン)

一方、本発明の反射防止コーティング用組成物に用いられるアミンとしては、 NH_3 、 $N(CH_3)_4OH$ 、アルカノールアミン、アルキルアミン、芳香族アミンが好ましいものとして挙げられる。これらアミンは、フッ素系重合体と混ぜ合わされ、フッ素系重合体中の例えばカルボン酸と予め塩を形成させたアミン塩として、組成物中に導入されることが好ましい。また、フッ素系重合体とアミンとを例えば水溶液中で混合し、予めフッ素系重合体のアミン塩（本発明においては、アミン塩には、当然にアンモニウム塩も含まれる）水溶液とし、この水溶液を反射防止コーティング用組成物の製造材料として用いることで、アミンを反射防止コーティング用組成物に導入させてもよい。もちろん組成物の調製時に、フッ

素系重合体および酸とともにアミンを添加含有せしめてもよい。このとき、上記フッ素系重合体の酸基例えばカルボン酸：アミンの比は、化学当量比で通常 1：0.6～1：1.2 の範囲が好ましく、さらに好ましくは 1：0.7～1：1.1 である。

【0025】

本発明の反射防止コーティング用組成物では、反射防止コーティング用組成物をフォトレジスト膜上に塗布して表面反射防止膜を形成することにより、従来と同様コーティング用組成物の反射防止機能に基づき、レジスト膜厚対感度曲線の振幅の幅が小さくされ、また入射光と反射光或いは反射光同士の干渉による定在波（スタンディングウェーブ）を低減することなどにより、寸法精度の良好なレジストパターンを得ることができるが、これとともに、現像時におけるフォトレジスト膜の膜減り量を調整することができるものである。このとき、上記フッ素系重合体、アミンおよび酸の混合割合を調整し、使用するフォトレジスト、例えば化学増幅型フォトレジスト、あるいはプロセス条件を加味して組成物の酸性度などを調整することにより、現像時におけるフォトレジストの膜減り量を最適化することが好ましい。すなわち、本発明においては、反射防止コーティング用組成物の酸性度の調整により、現像時にフォトレジスト膜の表面層の意図的な厚みでの膜減りが可能となり、これによって、例えば反射防止膜とフォトレジスト膜との界面でのインターミキシングなどによる、T-トップあるいはラウンドトップなどの好ましくない形状の原因をなすと考えられるレジスト膜表面部分を最適厚さで現像時に除去することができ、現像後には矩形状の良好な形状を有するレジストパターンを形成することができる。

【0026】

このように、使用される化学増幅型フォトレジストなどのフォトレジスト、あるいはプロセス条件に応じ、これらフッ素系重合体、アミンおよび酸の混合割合を適宜調整し、これにより pH を適宜調整することによりレジストの現像時の膜減り量を調整して、最適の結果を得ることができる。本発明においては、フッ素系重合体とアミンとの混合により、フッ素系重合体のアミン塩とし、この塩と酸とを水溶液または水性溶媒溶液中で混合することによって組成物の pH を 7 以下

に調整することが好ましい。ポジ型の化学増幅型フォトレジストに適用される反射防止コーティング用組成物としては、上記フッ素系重合体のアミン塩と酸の比が、重量比で、通常 $1:0.01 \sim 1:0.5$ であることが好ましく、更に好ましくは $1:0.01 \sim 1:0.3$ である。この際、フッ素系重合体の酸基、例えばカルボン酸および添加する有機酸あるいは無機酸を合わせた酸とアミンとの化学当量比は、 $1:0.5 \sim 1:1.0$ の範囲が好ましく、それによって組成物を前記の適正な pH の範囲にコントロールすることができる。

【0027】

また、化学増幅型フォトレジストでは、PED (Post Exposure Delay) の問題がある。すなわち、露光後 PEB (Post Exposure Bake) までの放置時間が長くなると、例えばポジ型フォトレジストの場合であると、大気中の塩基性化合物により、露光により発生したレジスト表面の酸の失活量が増大する。これにより化学増幅型レジストの保護基の分解が起こり難くなるためと考えられるが、パターンが形成された場合、ラインパターンが T-トップ形状となるという問題がある。しかし、本発明の反射防止コーティング用組成物の塗布により、このような PED によるパターン形状の劣化も防止できる。すなわち、本発明の反射防止コーティング用組成物は、保護膜の機能をも有するものであり、本発明の反射防止コーティング用組成物は、保護膜として用いられる場合をも包含するものである。

【0028】

(水性溶媒)

さらに、本発明の反射防止コーティング用組成物において用いられる水性溶媒としては、水が好ましいものである。用いられる水は、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により、有機不純物、金属イオン等が除去されたものが好ましい。

【0029】

なお、水性溶媒として水が用いられる際には、反射防止コーティング用組成物の塗布性の向上等を目的として、水に可溶な有機溶媒を水とともに用いることも可能である。水に可溶な有機溶媒としては、水に対して 0.1 重量%以上溶解す

る溶媒であれば特に制限はなく、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、アルキルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、カルビトールアセテート等の極性溶媒が挙げられる。これら具体例は単に有機溶媒の例として挙げたにすぎないもので、本発明で使用される有機溶媒がこれらの溶媒に限られるものではない。

【0030】

(その他の成分)

本発明の反射防止コーティング用組成物には、必要に応じて性能を損なわない範囲で水溶性樹脂を配合することができる。本発明の反射防止コーティング用組成物に用いられる水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリ α -トリフルオロメチルアクリル酸、ポリ(ビニルメチルエーテル-co-無水マレイン酸)、ポリ(エチレングリコール-co-プロピレングリコール)、ポリ(N-ビニルピロリドン-co-酢酸ビニル)、ポリ(N-ビニルピロリドン-co-ビニルアルコール)、ポリ(N-ビニルピロリドン-co-アクリル酸)、ポリ(N-ビニルピロリドン-co-アクリル酸メチル)、ポリ(N-ビニルピロリドン-co-メタクリル酸)、ポリ(N-ビニルピロリドン-co-メタクリル酸メチル)、ポリ(N-ビニルピロリドン-co-マレイン酸)、ポリ(N-ビニルピロリドン-co-マレイン酸ジメチル)、ポリ(N-ビニルピロリドン-co-無水マレイン酸)、ポリ(N-ビニルピロリドン-co-イタコン酸)、ポリ(N-ビニルピロリドン-co-イタコン酸メチル)、ポリ(N-ビニルピロリドン-co-無水イタコン酸)、フッ素化ポリエーテルなどが挙げられ、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、フッ素化ポリエーテルなどが特に好ましいものである。

【0031】

また、本発明の反射防止コーティング用組成物には、必要に応じて性能を損なわない範囲で水溶性樹脂以外の他の添加剤を配合することができる。このような

添加剤としては、例えば、塗付特性の向上等を目的として添加される非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤などの界面活性剤が挙げられる。非イオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテルなど、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエステル、ポリオキシ脂肪酸モノエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、アセチレングリコール誘導体などが、またアニオン系界面活性剤としては、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸、およびそのアンモニウム塩または有機アミン塩、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸、およびそのアンモニウム塩または有機アミン塩、アルキルベンゼンスルホン酸、およびそのアンモニウム塩または有機アミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、およびそのアンモニウム塩または有機アミン塩、アルキル硫酸、およびそのアンモニウム塩または有機アミン塩などが、両性界面活性剤としては、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリル酸アミドプロピルヒドロキシスルホンベタインなどがあげられる。

【0032】

また、本発明においては、膜減り量の最適化は、反射防止コーティング用組成物による最適化の他に、フォトレジストおよび反射防止コーティング用組成物のベーク温度、ベーク時間などの調整により行なってもよい。フォトレジストのプリベーク温度は、その組成によって一般的に2系統がある。すなわち、一つは高エネルギーを必要とし、一般的に100～150℃程度の温度でベークする必要があるもの、これに対し前述のものに比べそれほどエネルギーが必要でない、100℃以下でベークするものがある。また、反射防止コーティング用組成物のプリベーク温度は、一般的には溶剤を乾燥するのに十分な温度である60～100℃である。さらに、フォトレジストの露光後ベークは、一般的には100～150℃程度である。例えば、現像後パターン形状がT-トップになる場合、フォトレジストおよび反射防止コーティング用組成物のベーク温度の組み合わせとして、フォトレジストのプリベーク温度を低めに、反射防止コーティング用組成物

のプリベーク温度を100℃以上の高めにすることで実現できる場合がある。また、露光後必要に応じて、反射防止コーティング用組成物を剥離或いは溶解除去することによって、エッチングに不都合を来たすに至るほどの膜減りを低減することができる。

【0033】

本発明における反射防止コーティング用組成物の膜厚は、該反射防止コーティング用組成物を適用しない場合に比べてフォトレジスト膜の現像時の膜減りが大きくなるように化学的作用が充分であり、また反射防止機能の面から上記式1および式2をでき得る限り満足する膜厚であることが好ましい。膜厚は、好ましくは80～10,000Å、更に好ましくは330～990Åである。また、反射防止コーティング用組成物の塗布は、スピコートなど従来知られた任意の塗布方法により行うことができる。

【0034】

本発明のパターン形成方法は、本発明の反射防止コーティング用組成物が塗布され、必要に応じ加熱する工程が付加される他は、従来のレジストパターンの形成方法と変わるものではない。その一例をポジ型の化学増幅型フォトレジストを用いる場合を例として挙げ説明すると、シリコンウエハーなどの基板上にフォトレジストを塗布し、必要に応じプリベーク（例えば、ベーク温度：70～150℃で1分程度）を行って基板上にフォトレジスト膜を形成した後、フォトレジスト膜上に反射防止コーティング用組成物を塗布し、必要に応じ加熱して反射防止膜を形成する。これをステッパーなどの縮小投影露光機を用いて露光した後、必要に応じPEB（例えば、ベーク温度：50～150℃）を行った後、現像し、必要であれば現像後ベーク（例えば、ベーク温度：60～120℃）を行い、レジストパターンが形成される。

【0035】

本発明のパターン形成方法においては、フォトレジストとして従来知られたもののいずれをも用いることができるが、ポジ型化学増幅型フォトレジストが好ましいものである。本発明のパターン形成方法において好ましく用いられるポジ型化学増幅型レジストは、公知のポジ型化学増幅型フォトレジストであればいずれ

のものでもよい。ポジ型の化学増幅型フォトレジストとしては、例えばポリヒドロキシスチレンを t -ブトキシカルボニル基で保護したポリマーと光酸発生剤との組み合わせからなるもの(H. Ito, C. G. Willson: Polym. Eng. Sci., 23, 1012 (1983) 参照)をはじめとし、特開平2-27660号公報に記載された、トリフェニルスルホニウム・ヘキサフロオロアーセナートとポリ(p -tert-ブトキシカルボニルオキシ- α -メチルスチレン)の組み合わせからなるレジストなど種々のものが知られている。また、フォトレジスト膜の膜厚は現像後得られたレジストパターンが、エッチング工程でのエッチングに好適に対応できるものであればよく、一般的には0.3~1.0 μ m程度である。

【0036】

また、本発明のパターン形成方法は、通常使用される6インチ前後の基板だけでなく、8インチ以上の大口径基板上にパターンを形成する際にも好適に適用される。またフォトレジスト膜、反射防止膜がその上に形成される基板としてはシリコン基板が一般的であるが、シリコン上に金属膜や金属酸化膜、酸化珪素、窒化珪素、酸窒化珪素などの酸化膜、窒化膜などの膜を有するもの、さらには、回路パターンあるいは半導体素子などが形成されたものであってもよい。基板自体の材料もシリコンに限られるものでなく、従来LSIなどIC製造の際用いられている基板材料のいずれであってもよい。

【0037】

また、ポジ型化学増幅型フォトレジストの塗布、ポジ型化学増幅型フォトレジスト膜および反射防止コーティング用組成物膜のベーク、露光方法、現像剤、現像方法などは従来ポジ型の化学増幅型フォトレジストを用いてレジストパターンを形成する際に用いることが知られたもの或いは条件であればいずれのものであってもよい。例えば、フォトレジストの塗布法としては、スピコート法、ロールコート法、ランドコート法、流延塗布法、浸漬塗布法など任意の方法を採用することができる。さらに、露光工程で用いられる露光光源も、紫外線、KrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー光などの遠紫外線、X線、電子線など任意のものでよい。現像剤としては、使用するフォトレジストを現像する

ことのできるものであればいずれのものでもよく、例えば水酸化テトラメチルアンモニウムなどのアルカリ水溶液からなる現像剤など任意のものが用いられる。さらに、現像方法は、パドル法、スプレー法など従来フォトレジストを現像するために用いられている方法によればよい。なお、本発明の反射防止コーティング用組成物は、フォトレジスト膜を現像する際にアルカリ現像液に溶解し除去されるものが好ましい。

【0038】

【実施例】

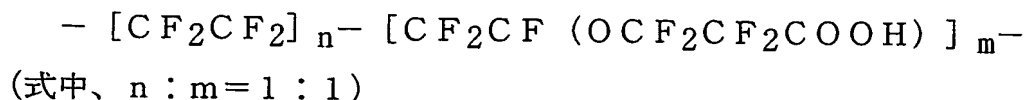
以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、これらの説明によって本発明が何等限定されるものではないことは勿論である。

【0039】

実施例 1

ポリスチレン換算で数平均分子量が4700、重量平均分子量が6300である下記一般式(III)で表されるフッ素系重合体2.94重量部を、常温にて水96重量部に分散させスラリー状にした後、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)0.56重量部を徐々に加え(フッ素系重合体のカルボン酸とTMAHが化学当量比で1:0.7に相当)、フッ素系重合体のTMAH塩3.5重量部を含む水溶液を調製し、更にドデシルベンゼンスルホン酸0.5重量部を加えて総量100重量部の均一水溶液とした。得られた均一水溶液を0.1μmのフィルターを通して濾過し、反射防止コーティング用組成物を得た。この反射防止コーティング用組成物のpHは約2.4であった。

一般式(III)：



【0040】

アセタール系のポリマーからなるクラリアントジャパン社製ポジ型フォトレジスト AZ DX3301P(「AZ」は登録商標)を、東京エレクトロン社製スピナーコート(Mark 8)にてシリコンウエハーに塗布し、90℃、90秒間ホットプレートにてプリベークを行い、シリコンウエハー上に510nmのレ

ジスト膜を形成した。膜厚は、プロメトリック社製膜厚測定装置 (SM300) を用いて測定した。次いで、上記反射防止コーティング用組成物を上記と同じスピナーを用いてフォトレジスト膜上に塗布し、90℃、60秒間ホットプレートにてプリベークを行い、フォトレジスト膜上に膜厚450Åの反射防止膜を形成した。次にキヤノン社製KrF縮小投影露光装置 (FPA 3000-E X5) を用い露光を行い、次いで、ホットプレートにて110℃、60秒間、PEBを行った後、クラリアント社製アルカリ現像液 AZ 300MIFデベロッパー (「AZ」は登録商標、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液) で23℃の条件下に1分間パドル現像し、レジストパターンを得た。また現像後のレジストの膜厚を上記と同じ膜厚測定装置を用いて測定した。現像前のレジストの膜厚と現像後のレジストの膜厚を差し引いた値を膜減り量とした。また、形成されたレジストの断面パターン形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。観察されたレジストの断面パターン形状、フォトレジスト膜の膜減り量、反射防止コーティング用組成物のpH、248nmの波長における反射防止膜の屈折率を表1に示す。

【0041】

実施例2～4

用いるドデシルベンゼンスルホン酸の量 (重量部) を表1のようにし、またドデシルベンゼンスルホン酸の増加量だけ水の量を減らすこと以外実施例1と同様にして、表1の結果を得た。

【0042】

【表 1】

表 1

	フッ素系 重合体の アミン塩	ドデシルベンゼン スルホン酸	レジスト膜厚 (Å)	膜減り量 (Å)	pH	屈折率	パターン形状
実施例 1	3.5	0.5	5105.7	210.8	2.4	1.44	矩形
実施例 2	3.5	0.6	5110.3	223.0	2.3	1.44	矩形
実施例 3	3.5	0.7	5112.7	241.4	2.3	1.44	矩形
実施例 4	3.5	0.8	5115.5	258.6	2.2	1.44	矩形

【0043】

実施例 5

実施例 1 で用いたフッ素系重合体のカルボン酸とアミンの化学当量比が 1 : 1 となり、かつフッ素系重合体のアミン塩が 3.5 重量部形成される量でフッ素系重合体とアミンとを混ぜ合わせる以外は実施例 1 と同様にし、表 2 の結果を得た。

【0044】

実施例 6

ドデシルベンゼンスルホン酸の量（重量部）を表 2 のようにし、またドデシルベンゼンスルホン酸の減少量だけ水の量を増加すること以外は実施例 5 と同様にし、表 2 の結果を得た。

【0045】

【表 2】

表 2

	フッ素系 重合体の アミン塩	ドデシルベンゼン スルホン酸	レジスト膜厚 (Å)	膜減り量 (Å)	pH	屈折率	パターン形状
実施例 5	3.5	0.5	5103.8	135.0	6.0	1.48	ほぼ矩形
実施例 6	3.5	0.3	5106.9	105.9	7.0	1.48	ほぼ矩形

【0046】

実施例 7

ドデシルベンゼンスルホン酸に替えて、硫酸を 0.07 重量部、界面活性剤として川研ファインケミカル社製アセチレノール EL を 0.05 重量部用いること以外は実施例 1 と同様にして、表 3 の結果を得た。

【0047】

実施例 8

硫酸を 0.14 重量部用いること以外は実施例 7 と同様にし、表 3 の結果を得た。

【0048】

【表 3】

表 3

	フッ素系重合体 のアミン塩	硫酸	レジスト膜厚 (Å)	膜減り量 (Å)	pH	屈折率	パターン形状
実施例 7	3.5	0.07	5110.5	169.7	2.2	1.42	矩形
実施例 8	3.5	0.14	5113.6	208.5	2.1	1.43	矩形

【0049】

比較例 1

フッ素系重合体と TMAH とを、フッ素系重合体のカルボン酸と TMAH との化学当量比が 1 : 1.3 となり、かつフッ素系重合体のテトラメチルアンモニウ

ム塩が3.5重量部形成される量で混ぜ合わせる事、水を96.5重量部用いる事、ドデシルベンゼンスルホン酸を用いない事以外実施例1と同様にして、反射防止コーティング用組成物を得た。この反射防止コーティング用組成物のpHは約11.0であった。この反射防止コーティング用組成物を、実施例1と同様にしてレジスト膜上に塗布し、レジストパターンを形成した。実施例1と同様にしてレジスト膜厚、膜減り量、反射防止膜の屈折率の測定、およびパターン形状の観察を行い、表4の結果を得た。

【0050】

【表4】

表 4

	フッ素系重合体のアミン塩	酸	レジスト膜厚 (Å)	膜減り量 (Å)	pH	屈折率	パターン形状
比較例 1	3.5	—	5114.1	87.2	11.0	1.44	T-トップ

【0051】

上記表1および表2から明らかなように、フッ素系重合体、アミンおよび酸の混合量を適宜調整してpHを調節し酸性組成物として使用することにより、フォトレジスト膜の膜減り量をコントロールすることができ、形状が矩形のレジストパターンを得ることができる。またフォトレジスト材料より低屈折率を有する該反射防止コーティング用組成物を用いることにより、フォトレジスト膜内において基板からの反射光と干渉することによりもたらされるパターン寸法精度の低下（パターン幅の変動）を防止することができる。

【0052】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の反射防止コーティング用組成物を用いることにより、フォトレジスト膜内において基板からの反射光と干渉することによりもたらされるパターン寸法精度の低下（パターン幅の変動）を防止することができ、且つ化学増幅型フォトレジストと反射防止膜とのインターミックスなどにより引

き起こされる、エッチング工程に不都合なT-トップ、ラウンドトップなどのパターン形状の劣化を起こさないレジストパターンを形成することができる。また、本発明によりPFASフリーの反射防止コーティング用組成物を提供することができる。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 フォトリジスト膜内における多重反射光の干渉によりもたらされるパターン寸法精度の低下を防止し、且つ化学増幅型レジストと反射防止膜とのインターミキシングなどにより引き起こされる、エッチング工程に不都合なT-トップ、ラウンドトップなどのパターン形状の劣化を起こさないレジストパターンを形成することのできる反射防止コーティング用組成物を提供する。

【解決手段】 アルカリ可溶性フッ素系重合体、酸、アミン、およびこれらを溶解することのできる溶媒を含有し、pH 7以下の反射防止コーティング用組成物。この組成物を化学増幅型フォトリジスト膜上に塗布し、反射防止膜とすることにより、反射防止機能によりフォトリジスト膜内の多重反射が防止できるとともに、露光後アルカリ現像液により現像する際フォトリジスト膜の膜減り量が増大し、矩形状のレジストパターンが形成される。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-195582
受付番号	50200980282
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成14年 7月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 7月 4日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-195582

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[397040605]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1997年 7月11日

新規登録

兵庫県神戸市中央区港島中町六丁目1番地 神戸商工会議所ビル

クラリアント ジャパン 株式会社

2. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1998年 5月 7日

住所変更

東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート
センターオフィス9階

クラリアント ジャパン 株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.